

0726862214

(ISR-④) 546513 ⑤

S5
?t/5/1

1 PN=JP-6234827

5/5/1
DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010039946 **Image available**

WPI Acc No: 1994-307657/199438

XRAM Acc No: C94-140099

Plastisol compsn. comprising PVC copolymer - consisting of PVC copolymer
having average degree of polymerisation of 300-1000, plasticiser,
chemical forming agent and blocked polyisocyanate

Patent Assignee: MITSUBISHI KASEI VINYL KK (MITU)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 6234827	A	19940823	JP 9321479	A	19930209	199438 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9321479 A 19930209

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 6234827	A	6	C08G-018/62	

Abstract (Basic): JP 6234827 A

The compsn. comprises (A) a polyvinyl chloride copolymer which is
paste-making and has a hydroxyl gp. in its molecule, and of which an
average degree of polymerisation is 300-1000, (B) a plasticiser, (C) a
chemically foaming agent, and (D) a blocked polyisocyanate.

The compsn. pref. comprises epoxy cpd. as a component. The compsn.
comprises (A) a paste-making polyvinyl chloride copolymer having an
ester linkage in the molecule with the replacement of a portion of (A).
(A') is polyvinyl chloride-acetate copolymer and a ratio of A : A' is
90:10-30:70.

USE/ADVANTAGE - The composition can be used as a chipping resistant
coating material on the back of an automobile floor. Better foamed
coating is obtd. at 140-160 deg.C for 20-30 minutes, so that the
application at lower temp. is possible, compared with the conventional
work of above 180 deg.C and 20-30 minutes. Also good adhesive property.
The coating material fixes strongly to highly smooth surface base such
as oil-stained stainless plate, electro-deposition coated steel plate,
which has not obtd. enough adhesive strength by conventional plastisol
coatings.

Dwg. 0/0

Title Terms: PLASTISOL; COMPOSITION; COMPRISE; PVC; COPOLYMER; CONSIST; PVC
; COPOLYMER; AVERAGE; DEGREE; POLYMERISE; PLASTICISED; CHEMICAL; FORMING;
AGENT; BLOCK; POLY; ISOCYANATE

Derwent Class: A14; A95; G02

International Patent Class (Main): C08G-018/62

International Patent Class (Additional): C08G-018/58; C08G-018/80;

C09D-175/04; C08G-018/62; C08G-101-00

File Segment: CPI

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-234827

(43)公開日 平成6年(1994)8月23日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 G 18/62	NEN	8620-4 J		
18/58	NEK	8620-4 J		
18/80	NFM	8620-4 J		
C 0 9 D 175/04	PHR	8620-4 J		
// (C 0 8 G 18/62				

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-21479

(22)出願日 平成5年(1993)2月9日

(71)出願人 000176774

三菱化成ビニル株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72)発明者 杉野 郷

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化成ビ
ニル株式会社四日市工場内

(72)発明者 伊藤 督

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化成ビ
ニル株式会社四日市工場内

(74)代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54)【発明の名称】 プラスチゾル組成物

(57)【要約】

【目的】 低温加熱で十分な物性(強度)を有し、かつ軽量化のため1.5~3倍の発泡が可能で、油面鋼板又は電着塗装鋼板に対する接着性が良好な耐チップング性塗膜を与えるようなプラスチゾル組成物を提供する。

【構成】 分子内に水酸基を有し、平均重合度が300~1000の範囲にあるような、ペースト形成可能な塩化ビニル共重合体、またはその一部を分子内に水酸基は有していないがエステル結合を有するペースト形成可能な塩化ビニル系共重合体、例えば塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体等で置き換えてなる塩化ビニル共重合体混合物に可塑剤、化学発泡剤、ブロック化ポリイソシアネートを配合してなる、プラスチゾル組成物、及びこのプラスチゾル組成物からなる自動車床裏コーティング剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 分子内に水酸基を有し、平均重合度が300～1000であるペースト形成可能な塩化ビニル共重合体

(B) 可塑剤

(C) 化学発泡剤

(D) ブロック化ポリイソシアネート

を含有する事の特徴とするプラスチック組成物。

【請求項2】 エポキシ化合物を含有する事の特徴とする請求項1記載のプラスチック組成物。

【請求項3】 (A) 成分の一部を、(A') 分子内に水酸基は有していないが、エステル結合を有するペースト形成可能な塩化ビニル共重合体で置き換えてなる請求項1又は2記載のプラスチック組成物。

【請求項4】 (A') 成分である分子内に水酸基は有していないが、エステル結合を有するペースト形成可能な塩化ビニル共重合体が、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体であって、(A)/(A') の混合比率(重量比)が90/10～30/70であるような、請求項3記載のプラスチック組成物。

【請求項5】 請求項1記載のプラスチック組成物からなる自動車床裏コーティング剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は自動車の床裏コーティングに適した、耐チップング性塗料を与える塩化ビニル系プラスチック組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車のボディ下面、サイドシル、タイヤハウス等の部分の、走行中の石ハネによる塗膜の損傷・剥離("チップング")及びこれに起因する発錆・腐食を防ぐため、床裏コーティング剤として塩化ビニル系プラスチックからなる塗料が広く用いられてきた。

【0003】この塩化ビニル系プラスチック塗料は従来は非発泡タイプであったが、近年自動車の軽量化が進むとともに、塗料についてもより軽量の発泡タイプのものが求められるようになった。発泡タイプのプラスチック塗料としては、特開昭62-141074、特開昭64-29472、特開昭64-81864等において、中空充填剤又は中空を形成せしめる発泡剤を含有する事による軽量タイプのものが、特開昭63-43967には厚塗り可能なポリウレタン樹脂に基づくものが、それぞれ提案されている。

【0004】しかしながら、プラスチック中空充填剤を添加する方法(特開昭62-141074)においては、熱伝導性が劣るため低温での成型加工では塗膜に十分な物性を与える事が困難である上、作業性が劣り、中空充填剤の価格が高く、従って塗料用のゾルの価格も高価なものとなってしまい、という問題点があった。また、ポリウレタン系の厚塗り塗膜(特開昭63-439

67)では物性は十分であっても、ポリウレタン自体の特性として耐加水分解性・耐候性が劣り、またコスト面でも高く、汎用性の点では不十分であった。

【0005】ペースト形成可能な塩化ビニル系重合体(以下、共重合体を含めて"ペーストレジン"と総称)を用いるプラスチックで発泡を利用した発明(特開昭64-29472)においては、塩化ビニル単独重合体に基づくペーストレジンを主に用いているが、この場合は低温での溶解性が劣るため発泡性も不十分で、耐チップング性の良好なセル構造を持つ発泡塗膜が安定して得られず、かつ基材として近年特に多用されている電着塗装鋼板(いわゆるED板)との接着性も十分ではなかった。この発明と同趣旨でベースポリマーを特殊な共重合樹脂(共役ジオレフィンと芳香族ビニル単量体を含有する共重合樹脂)に変更した発明(特開昭64-81864)は、ベースポリマーの価格が高く経済的で問題があり、満足できるものとは言いがたい状況であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】以上のような従来の塗料の欠点のない、低温加熱で十分な物性(強度)を有し、かつ軽量化のため1.5～3倍の発泡が可能で、油面鋼板又は電着塗装鋼板に対する接着性が良好な耐チップング性塗膜を与えるようなプラスチック組成物の提供。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は特定の共重合ペーストレジンを使用し、これに可塑剤、化学発泡剤、ブロック化ポリイソシアネートを組み合わせた塩化ビニル系プラスチック組成物からなる、軽量で耐チップング性の良好な自動車床裏コーティング用塗料に関するもので、その要旨は、

(A) 分子内に水酸基を有し、平均重合度が300～1000であるペースト形成可能な塩化ビニル共重合体

(B) 可塑剤

(C) 化学発泡剤

(D) ブロック化ポリイソシアネート

を含有する事の特徴とするプラスチック組成物に存する。本組成物には、金属との接着性、耐熱性等を向上させるため、更にエポキシ化合物を含有させるのが好ましい。

【0008】次に本発明をより詳細に説明する。(A)成分の、分子内に水酸基を有するペースト形成可能な塩化ビニル共重合体としては、塩化ビニル単量体と、これと共重合可能な水酸基を含有するモノマー、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、等との混合物を乳化重合又は微細懸濁重合して得られるものが挙げられる。

【0009】この共重合体の平均重合度は、低温発泡性の点で300～1000の範囲である必要がある。重合

度が300未満では得られたプラスチック組成物の粘度安定性が著しく劣り、また1000を越えると、特に低温加熱の場合、良好な発泡体得られなくなる。この範囲内では、一般に重合度は低いほど発泡性が良好となる傾向があり、かつ重合度は低くても架橋により最終塗膜の物性は確保されるが、上述のゾルの粘度安定性、未架橋部分の耐久性、塩化ビニル共重合体としての製造上の難易を考慮すると、好適な平均重合度範囲としては500~1000、より好ましくは700~1000であると言える。

【0010】また、(A)成分の一部を置き換えて使用し得る(A')成分、即ち分子内に水酸基は有していないが、エステル結合を有するペーストレジンとしては、塩化ビニル単量体と、これと共重合可能な、エステル結合を含有するモノマー、例えば酢酸ビニルその他のビニルエステル類、あるいは(メタ)アクリル酸エステル類、マレイン酸エステル類等との乳状共重合体及び／又は微細懸濁共重合体を挙げる事ができる。中でも、塩化ビニルと酢酸ビニルとの共重合体が、溶解性及び入手のしやすさ等の点で好適である。塩化ビニルと酢酸ビニルとの共重合体の酢酸ビニル含量としては、6~10重量%のものが、低温溶解性が良好であり、低温加工を考える場合好適である。

【0011】(A)成分と、この(A')成分との混合比率としては、(A)/(A')の重量比で、100/0~10/90が用いられるが、90/10~30/70が好適である。混合比率が30/70を下回ると、架橋密度が低くなり過ぎるためか、所望の発泡セル構造が得られにくく、耐チッピング性も低下する傾向となり、接着性も劣る結果となりやすい。低温加工条件での発泡性と接着性のバランスを配慮すると、50/50前後が特に好ましい。

【0012】(B)成分である可塑剤としては、塩化ビニル重合体用に通常用いられる公知の可塑剤、例えばジ2-エチルヘキシルフタレート(DOP)、ジイソニルフタレート、アルキルベンジルフタレート等のフタル酸ジエステル類、トリオクチルトリメリテート、その他のトリメリット酸トリエステル類、ジオクチルアジペート等のアジピン酸ジエステル類、またはフタル酸、アジピン酸等とジオール類とを重縮合させて得られるポリエステル可塑剤等の一種もしくは二種類以上の混合物が使用できる。中でも、ジ2-エチルヘキシルフタレート、ジイソニルフタレート等のジアルキルフタレート類及びアルキルベンジルフタレート類が好適である。

【0013】(C)成分の化学発泡剤としては、アゾカルボンアミド及びこれに尿素等の助剤を加えた複合発泡剤を含むアゾ化合物、トルエンスルホン酸ヒドラジド、4,4'-オキシビスベンゼンスルホンヒドラジド等のヒドラジド系化合物、その他の公知の化学発泡剤を挙げることができる。また、これに必要に応じ亜鉛華

(酸化亜鉛)等の分解促進助剤を併用する事も可能であり、加工温度に応じた分解温度を有する化学発泡剤を選択する事で、より良好な結果を得ることができる。

【0014】(D)成分のブロック化ポリイソシアネートとしては、トリイレンジイソシアネート(TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)等のポリイソシアネート類と、多官能アルコール類、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール等のグリコール類、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール、等のトリオール類、その他の多価アルコール類とのウレタンプレポリマーをアルキルフェノール、安息香酸エステル類、メチルエチルケトオキシム(MEK O)、ラクタム類を用いてブロック化したものが挙げられる。

【0015】本発明の組成物に更にエポキシ化合物を含有させることは、接着性の向上、耐熱性の改良に有効であり、自動車用塗料として焼付加工の際に有利である。エポキシ化合物としては、ビスフェノールAジグリシジルエーテル型のエポキシ樹脂、そのダイマー酸変性エポキシ樹脂、及び脂肪酸ポリグリシジルエーテルエポキシ樹脂等のエポキシ樹脂類、またはエポキシ化大豆油等の植物油のエポキシ化合物が挙げられる。中でも、エポキシ樹脂系のものが接着性の点で好適である。

【0016】本発明の組成物には、更に、塩化ビニル系プラスチックに通常使用される、重質及び／または軽質の炭酸カルシウム、生石灰等の充填剤、微粉状シリカ他のゲル化剤、チタン白(酸化チタン)その他の顔料・着色剤、塩化ビニル用安定剤、ケロシン等の希釈剤、その他を加える事ができる。本発明の組成物は自動車の車体等の基材面に塗布した後、例えば140~160℃×20~30分間等の、通常用いられているよりも低温の加熱条件で処理することにより、耐チッピング性が良好な被膜とすることができる。以下に実施例を用いて本発明を説明するが、本発明の内容はその要旨を越えない限り、実施例により限定されるものではない。

【0017】

【実施例】下記の配合にてプラスチック組成物を調製し、6~7hPaで5分間、ガラス鐘中で真空ポンプを用いて脱泡した。このゾルを電着塗装鋼板に0.25mm厚で塗布し、150℃のオーブン中で30分間加熱発泡させた。得られた鋼板付発泡体について、以下の評価を行った。なお、説明中の%、部は全て純分ベースの重量基準である。

<配合>

【0018】

【表1】

5	6
ベーストレジン（表参照）	100 部
可塑剤（ジイソノニルフタレート）	100
充填剤（炭酸カルシウム）	100
化学発泡剤（アゾジカルボンアミド、ユニホームAZM3W）	5
安定剤（亜鉛華3号）	6
エポキシ化合物（エビコート828）	5
ブロック化ポリイソシアネート	10
（イソホロンジイソシアネート／トリメチロールプロパンの ノニルフェノールブロック体）	
希釈剤（ミネラルスピリット）	10

【0019】＜評価方法＞

（1）平均重合度

JIS-K6721の方法に従い、粘度法で測定した。

（2）発泡倍率

発泡部分について、発泡後と発泡前の厚さの比をとり、
発泡倍率とした。

【0020】（3）発泡体断面

発泡体の断面を目視で観察し、表皮層の有無、発泡セル
の構造（セルの大きさ、大きさの分布の均一性）につい
て判定した。

（4）接着性

発泡体端部を爪で引き起こし、手指でゆっくり剥離させ
る。このとき、発泡層が破壊されて剥離が起こるものを
接着性良好と、また、鋼板と発泡層の接着界面が剥離す
るものを接着性不良と、それぞれ判定した。

【0021】（5）耐摩耗性（耐チップング性）

自動車規格（JASO）M306-88記載の、“5、
21耐摩耗性試験（B法）”によった。即ち、45°の
角度にセットした試験片に、垂直に立てた径20mm×長
さ2mの塩ビパイプの下端を当て、このパイプの上端か
らJIS-M4ナットを落下させ、これを試験片の素地
（鋼板面）が露出するまで繰り返す、という方法によっ
た。試験結果は落下させたナットの総重量で示す。

20

【0022】＜評価結果＞表-1で示す通り、本発明の
組成物に基づく発泡体（実施例）は、従来処方組成物
に基づく発泡体（比較例）に比べ耐チップング性、鋼板
との接着性ともに良好である事が認められる。特に実施
例2に示す、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合ベーストレ
ジンを50%含む系は、発泡倍率で優れており、軽量化
に有利である。

【0023】

【表2】

表-1

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
塩化ビニル系* (共) 重合体	重量部			
(A)	100	50	0	0
(A')	0	50	100	0
(X)	0	0	0	100
発泡倍率	1.8	2.0	2.2	1.5
発泡体断面	表皮層を有し、セルは均一かつ緻密である	同左	表皮層はなく、セルは粗いものが混在し不均一	表皮層はなく、セルは全体に粗大
電着塗装鋼板との接着性	良好	良好	不良	不良
耐チッピング性	50kg	40	30	30

*塩化ビニル系 (共) 重合体の内容

(A) : 塩化ビニル/2-ヒドロキシプロピルアクリレート共重合ペーストレジン

2-ヒドロキシプロピルアクリレート含量=3重量%

平均重合度 =900

(A') : 塩化ビニル/酢酸ビニル共重合ペーストレジン

酢酸ビニル含量 =8重量%

平均重合度 =1400

(X) : 塩化ビニル (ホモポリマー) ペーストレジン

平均重合度 =1450

【0024】

【発明の効果】本発明の特定のプラスチックを用いることにより、次のような効果が得られる。

【表3】

(1) 加工条件: 140~160℃×20~30分間で十分良好な発泡被膜が得られ、従来の180℃(以上)×20~30分間に比べて低温での加工が可能となっ

た。

(2) 接着性: 従来のプラスチック塗料では接着性が不十分であった、油面鋼板・電着塗装鋼板のような表面平滑性の極めて高い基材に対しても強固に接着し、防錆性能が向上する。

(3) 軽量化: 良好な被膜を従来以上の発泡倍率で得られるため、塗膜の軽量化が可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.³

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 G 101:00)